

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN(11)Publication number : **11-003715**(43)Date of publication of application : **06.01.1999**

(51)Int.Cl.

H01M 4/86(21)Application number : **09-168131**(71)Applicant : **JAPAN STORAGE BATTERY CO LTD**(22)Date of filing : **09.06.1997**(72)Inventor : **SAITO SATORU****(54) GAS DIFFUSION ELECTRODE FOR FUEL CELL****(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a gas diffusion electrode in which a good three-phase reaction zone is formed inside a gas diffusion layer and good characteristics as a water repellent are developed by using polyphosphazene.

SOLUTION: In the case that polyphosphazene is a low molecular weight liquid, a porous substrate is directly immersed in single polyphosphazene or its solution in a suitable solvent such as THF, to attach the polyphosphazene to the surface of the porous substrate for water repellent treatment. A catalyst dispersion solution is prepared by uniformly mixing polyphosphazene, carbon powder on which a catalyst such as platinum black is carried, and a solvent, and the catalyst dispersion solution is applied or relayed to the surface of the water repellent treated porous substrate, dried, and the solvent is removed to obtain a gas diffusion electrode. In the case that polyphosphazene is a high molecular weight fine powder or fibers, it is put into a solvent such as THF, stirred, and then dispersed to prepare a dispersion solution, and particles of a catalyst such as platinum black or carbon powder, on which the catalyst is carried and a polymer electrolyte are added to the dispersion solution prepared, and they are mixed uniformly to obtain a catalyst dispersion solution.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-3715

(43) 公開日 平成11年(1999) 1月6日

(51) IntCl.
H 0 1 M 4/86

識別記号

F I
H 0 1 M 4/86

H

審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平9-168131

(22) 出願日 平成9年(1997) 6月9日

(71) 出願人 000004282

日本電池株式会社

京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町
1番地

(72) 発明者 斉藤 哲

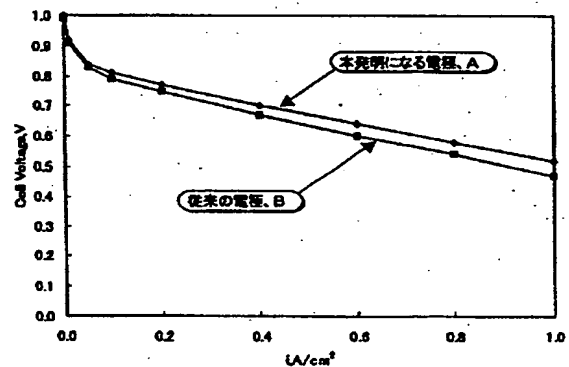
京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地
日本電池株式会社内

(54) 【発明の名称】 燃料電池用ガス拡散電極

(57) 【要約】

【課題】 攪水剤としてポリテトラフルオロエチレンを使用する場合、界面活性剤を併用するのが普通であり、電池特性への悪影響を避けるため、残っている界面活性剤は完全に除去する必要がある、そのための工程が複雑で時間もかかるという問題があった。そこで、ディスバージョンポリテトラフルオロエチレンに代わる材料が求められていた。

【解決手段】 攪水剤としてポリホスファゼンを含むことを特徴とする燃料電池用ガス拡散電極。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 攪水剤としてポリホスファゼンを含むことを特徴とする、燃料電池用ガス拡散電極。

【請求項2】 ポリホスファゼンがポリアルコキシホスファゼンであることを特徴とする、請求項1記載の燃料電池用ガス拡散電極。

【請求項3】 ポリホスファゼンがポリアリルホスファゼンであることを特徴とする、請求項1記載の燃料電池用ガス拡散電極。

【請求項4】 ポリホスファゼンがポリフロロアルコキシホスファゼンであることを特徴とする、請求項1記載の燃料電池用ガス拡散電極。

【請求項5】 ポリホスファゼンがポリアミノホスファゼンであることを特徴とする、請求項1記載の燃料電池用ガス拡散電極。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、燃料電池用ガス拡散電極に関するものである。

【0002】

【従来の技術】燃料電池は、イオン導電体である電解質の両側に2つの電極を備え、一方の電極に酸素や空気などの酸化ガス（酸化剤）を供給し、他方の電極に水素やハイドロカーボンなどの燃料（還元剤）を供給し、電気化学反応を起こさせて電気を発生させる電池である。

【0003】燃料電池は、使用する電解質によって、アルカリ型・リン酸型・固体高分子型・溶融炭酸塩型・高温固体電解質型などのいくつかの種類に分けられる。これらの燃料電池の中で、常温で作動する主な燃料電池は、アルカリ型と固体高分子型である。これらの常温作動型燃料電池では、電極としては多孔性の金属あるいは炭素からなる、ガス拡散電極が使用される。

【0004】アルカリ型燃料電池においては、電解液として水溶液を使用する。負極（水素電極）での反応は、外部から供給された水素ガスが電極内の細孔にある触媒に吸着されて活性な水素原子となる。この水素原子は、電解液中の水酸イオンと反応して水となり、2個の電子が電極へ移動する。この電子は外部回路を通して有効な仕事をして、正極に達する。正極（酸素電極）での反応は、触媒の存在のもとで、酸素と水と2個の電子から水酸イオンが生成する。この水酸イオンは電解液中を移動して負極に達する。したがって、電池全体としては、水素と酸素から水が生成する反応である。負極および正極でこれらの反応が起こるためには、固相（電極）と液相（電解液）と気相（ガス）の3相が互いに接触していることが必要であり、この部分を3相反応帯という【吉沢二郎編「新しい電池」】。

【0005】固体高分子型燃料電池においては、電解質としてイオン交換膜を使用する。イオン交換膜としては、スルホン酸基をもつポリスチレンやパーフルオロ

カーボンを使用する。これらのイオン交換膜は水で膨潤させて使用するので、イオン交換膜を液相と考えれば、アルカリ型燃料電池と同様に3相反応帯が必要となる。

【0006】ガス拡散電極は、通常、導電剤としての金属や炭素（粉末状あるいは繊維状）と触媒と攪水剤を、適当な溶媒に溶解・分散させた溶液を、多孔質基体表面に塗布や噴霧で取り付ける、という方法で作製される。

【0007】ガス拡散電極を作製する際の攪水剤としては、これまでパラフィンワックス、ポリエチレン、ポリスチレン等の使用が検討されてきたが、最近ではほとんどの場合、ポリテトラフルオロエチレンが使用されている【特開平8-236123】。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】ポリテトラフルオロエチレンは、その繊維を分散させるために、界面活性剤などを使用して水溶液中に分散させた、いわゆるディスパージョンの形で使用されるのが普通であった。したがって、攪水剤としてポリテトラフルオロエチレンを使用して燃料電池用ガス拡散電極を作製する場合、電極中に界面活性剤が残っていると、電池の特性に悪影響を与えるため、界面活性剤を完全に除去する必要がある、そのための工程が複雑で時間もかかるという問題があった。そこで、ディスパージョンポリテトラフルオロエチレンに代わる材料が求められていた。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、燃料電池用ガス拡散電極の攪水剤に、従来のポリテトラフルオロエチレンに代えて、ポリホスファゼンを使用することを特徴とする。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明になる燃料電池用ガス拡散電極は、常温作動のアルカリ型あるいは固体高分子電解質型燃料電池等に適している。

【0011】本発明になるガス拡散電極の基本構成は、ポリホスファゼンで攪水処理をしたガス拡散性多孔性基体の表面に触媒層を備えたもので、触媒層は貴金属触媒粒子・カーボン粒子・攪水剤としてのポリホスファゼンを含む。なお、固体高分子電解質型電池の場合には、固体高分子電解質としてはパーフルオロカーボンスルホン酸系樹脂膜やスチレンージビニルベンゼン共重合体樹脂膜などの各種イオン交換樹脂膜を使用することができ、この場合には触媒層中に固体高分子電解質を混入することが望ましい。

【0012】貴金属触媒としては、白金、白金合金、パラジウム、パラジウム合金、その他燃料電池の電極に適した触媒を使用することができ、白金ブラックのようなこれら貴金属の微粉末あるいは貴金属を担持したカーボン粉末を使用することができる。

【0013】ガス拡散性多孔性基体としては、カーボンペーパー、カーボンの成形体、カーボンの焼結体、焼結

金属、発泡金属などを挽水処理して使用することができる。

【0014】本発明においては、挽水剤としてポリホスファゼンを使用する。ポリホスファゼンはP-N結合を骨格とするポリマーで、ジクロロホスファゼン三量体 $[(\text{NOC l}_2)_3]$ を加熱あるいは適当な触媒の存在下で重合し、直鎖状のジクロロホスファゼンポリマー $[(\text{NOC l}_2)_n]$ を得て、このポリマーと有機試薬とを反応させて、Pに側鎖が結合した有機誘導体が得られる。Pに結合している側鎖をいろいろ変化させることによって、種々の機能を発現させることができる〔梶原鳴雪 高分子 42 568 (1993)〕。また、ポリホスファゼンは、分子量によって液体から固体まで変化する。さらに、ホスファゼン環を連鎖することによって、連環状あるいは三次元ポリマーを得ることも可能である〔梶原鳴雪「概説無機高分子」〕。

【0015】ポリホスファゼンの種類としては、Pに結合している側鎖の種類によって、 $[-\text{OCH}_3]$ の場合のポリアルコキシホスファゼン、 $[-\text{OPh}]$ の場合のポリアリルホスファゼン、 $[-\text{OCH}_2\text{CF}_3]$ の場合のポリフロアルコキシホスファゼン、 $[-\text{NHC H}_3]$ の場合のポリアミノホスファゼン、また、1, 1-ジアミノ-3, 3, 5, 5-テトラキス(2, 2, 2-トリフルオロエトキシ)シクロトリホスファゼン $[\text{N}_3\text{P}_3(\text{NH}_2)_2(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_4]$ を加熱して自縮合して得られる環状ポリマーなどがある。

【0016】ポリホスファゼンは一般的に、水に溶けず、300℃以下の温度で安定な難燃性ポリマーであり、挽水性をもち、固体でも可塑性をもつ。

【0017】本発明になる燃料電池用ガス拡散電極は次の方法で作製される。ポリホスファゼンが低分子量の液体の場合には、多孔性基体を、ポリホスファゼン単独あるいはテトラヒドロフラン(THF)のような適当な溶媒に溶解したポリホスファゼン溶液の中に直接浸漬して、多孔性基体の表面にポリホスファゼンを取り付けて挽水処理をし、さらにポリホスファゼンと白金ブラックなどの触媒粒子あるいは触媒を担持したカーボン粉末に適当な溶媒を加えて均一に混合した触媒分散溶液を作製し、この触媒分散溶液を挽水処理した多孔性基体の表面に塗布あるいは噴霧によって取り付け、乾燥して溶媒を除去してガス拡散電極を得る。なお、固体高分子電解質型燃料電池用のガス拡散電極の場合には、反応点を三元化するために触媒分散溶液に高分子電解質を加えることが望ましい。ポリホスファゼンが高分子量の微粉末あるいは繊維状の場合には、これをテトラヒドロフラン(THF)などの適当な溶媒中に入れて攪拌して分散させておき、この溶液に白金ブラックなどの触媒粒子あるいは触媒を担持したカーボン粉末や高分子電解質を加えて、均一に混合して触媒分散溶液を作製する。

【0018】このような構成とすることにより、ガス拡

散層の内部に良好な三相反応帯が形成され、優れた特性を示す燃料電池用ガス拡散電極を得ることができる。

【0019】

【実施例】本発明になる燃料電池用ガス拡散電極の製造方法および構造を、好適な実施例を用いて詳述する。

【0020】【実施例1】挽水剤として、室温で液体状のポリジメトキシホスファゼン $[\text{NP}(\text{OCH}_3)_2]$ を使用した、固体高分子電解質型燃料電池を作製した。まず、空隙率75%、厚み0.40mmのカーボンペーパーを10cm×10cmの大きさに切り、2-プロパノールで洗浄、乾燥したものを、ポリジメトキシホスファゼンとTHFの体積比1:9の混合溶液中に数秒間浸漬し、取り出して自然乾燥し、挽水処理をしたカーボンペーパーを得た。カーボンペーパー1cm²当たり0.5mgのポリジメトキシホスファゼンが取り付けられている。

【0021】次に、触媒分散溶液を作製した。まず、ステンレス製ビーカーに白金を10重量%含む白金担持カーボン触媒5gを入れ、水80mlを加えて攪拌し、さらに2-プロパノール80mlを加え、超音波を照射しながら攪拌機で1時間攪拌した。さらに、ポリジメトキシホスファゼンを10重量%を含むTHF溶液を5ml加え、攪拌機で1時間攪拌する。さらに市販のナフィオン溶液(ナフィオン5重量%含む、アルドリッチケミカル製)10ml加え、超音波を照射しながら攪拌機で1時間攪拌し、さらに2-プロパノール50mlを加えて、超音波を照射しながら攪拌機で1時間攪拌して、触媒分散溶液を得た。

【0022】挽水処理済みカーボンペーパーの片面に、触媒分散溶液を塗布し、自然乾燥の後、再度塗布・自然乾燥後、110℃で1時間乾燥して、片面に触媒層が取り付けられた燃料電池用ガス拡散電極A(本発明になる電極)を得た。

【0023】比較のために、挽水剤にディスバージョンポリテトラフルオロエチレンを使用した、従来の燃料電池用ガス拡散電極Bも同様な方法で作製した。なお、電極A、電極Bとも、触媒層の厚みは約0.05mm、電極表面の白金担持量は0.3mg/cm²とした。

【0024】つぎに、本発明になる電極Aと従来の電極Bを使用し、それぞれ2枚の電極の間に固体高分子電解質膜としてのナフィオン115膜を、電極の触媒を取り付けた面がナフィオン膜側になるようにして挟み、140℃、3分間ホットプレスして接合し、燃料電池用電極/電解質接合体を作製した。そして、片方の電極に空気を、他方の電極に水素を流して、燃料電池の特性を測定した。図1は*i*-*V*曲線を示したもので、従来の方法で作製した電極Bに比べ、本発明になる電極Aの特性の方がやや優れていた。

【0025】【実施例2】挽水剤として、繊維状ポリフロアルコキシホスファゼン $[\text{NP}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2]$

$[\text{OCH}_2(\text{CF}_2)_3\text{CF}_2\text{H}]_n$ を使用した、固体高分子電解質型燃料電池を作製した。まず、実施例1で使したのと同じカーボンペーパーを、ポリフロロアルコキシホスファゼンをTHF中に分散した溶液中に数秒間浸漬し、取り出して自然乾燥し、水洗処理をしたカーボンペーパーを得た。カーボンペーパー 1cm^2 当たり 0.4mg のポリフロロアルコキシホスファゼンが取り付けられている。

【0026】次に、触媒分散溶液を作製した。まず、ステンレス製ビーカーに白金を10重量%含む白金担持カーボン触媒 5g を入れ、水 80ml を加えて攪拌し、さらに2-プロパノール 80ml を加え、超音波を照射しながら攪拌機で1時間攪拌した。さらに、ポリフロロアルコキシホスファゼンを2重量%を含むTHF溶液を 20ml 加え、攪拌機で1時間攪拌する。さらに市販のナフィオン溶液(ナフィオン5重量%含む、アルドリッチケミカル製) 10ml 加え、超音波を照射しながら攪拌機で1時間攪拌し、さらに2-プロパノール 50ml を加えて、超音波を照射しながら攪拌機で1時間攪拌して、触媒分散溶液を得た。

【0027】水洗処理済みカーボンペーパーの片面に、触媒分散溶液を塗布し、自然乾燥の後、再度塗布・自然乾燥後、 110°C で1時間乾燥して、片面に触媒層が取り付けられた燃料電池用ガス拡散電極C(本発明になる電極)を得た。この電極とナフィオン115とを実施例1と同様の条件でホットプレスで接合し、燃料電池用電

極/電解質接合体を作製した。電極Cの*i*-*V*曲線は、実施例1で示した電極Aの特性とほぼ同じであった。

【0028】

【発明の効果】本発明になる、攪水剤にポリホスファゼンを使用した燃料電池用ガス拡散電極は、ポリホスファゼンの良好な攪水性のために、理想的な三相反応帯が形成され、燃料電池の電極反応に適したものである。また、ポリホスファゼンは、多孔性基体の攪水性付与や触媒分散溶液に添加する場合、そのまま使用できるので、ポリテトラフロオロエチレンの場合のように電極に取り付けた後、界面活性剤を除去する必要がなく、電極作製の工程が簡単になる。さらに、ポリホスファゼンは難燃性であるため、ショートなどで電池の温度が上昇しても、すぐに燃えることはなく、危険防止のためにも有効である。

【0029】なお、ポリホスファゼンの種類は、実施例で述べた化合物以外にも、側鎖を変えることによって種々の化合物が存在し、重合度もさまざまであるが、本発明になるガス拡散電極にはそれらすべてが使用可能であることはいうまでもない。また、実施例では、固体高分子電解質型燃料電池についてのみ述べたが、本発明になるガス拡散電極は、アルカリ型などすべての常温作動型燃料電池に対しても有効である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明になるガス拡散電極Aと従来のガス拡散電極Bを使用した燃料電池の特性を比較した図。

【図1】

